

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-232922

(43)Date of publication of application : 22.08.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G02F 1/1335
G02F 1/13363
G02F 1/1337

(21)Application number : 2002-031999

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2002

(72)Inventor : NAKAMURA TAKU

(54) POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To laminate a linearly polarizing film having a longitudinal direction on an optical retardation plate having a longitudinal direction in roll-to-roll process in such a manner that the absorption axis of the linearly polarizing film is substantially neither parallel nor perpendicular to the phase lagging axis of the optical retardation plate.

SOLUTION: An optical retardation plate having the phase lagging axis present in the direction substantially neither parallel nor perpendicular to the longitudinal direction is used, or a linearly polarizing film having the absorption axis present in the direction substantially neither parallel nor perpendicular to the longitudinal direction is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-232922

(P2003-232922A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	2 H 0 9 0
1/13363		1/13363	2 H 0 9 1
1/1337		1/1337	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-31999 (P2002-31999)

(22) 出願日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 卓

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

Fターム (参考) 2H049 BA02 BA03 BA07 BA42 BB03

BB49 BC03 BC04 BC22

2H090 KA04 LA08 LA09 MA03

2H091 FA08X FA08Z FA11X FD05

FD10 HA06 LA12

(54) 【発明の名称】 偏光板および液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とを、直線偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とが実質的に平行でも垂直でもないように、ロールツーロールで積層する。

【解決手段】 遅相軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在している位相差板または吸収軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在している直線偏光膜を用いる。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とが、互いの長手方向が実質的に平行となるように配置されており、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に平行であり、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在している偏光板。

【請求項2】 位相差板が $\lambda/4$ 板であり、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に 45° の方向にある請求項1に記載の偏光板。

【請求項3】 長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とが、互いの長手方向が実質的に平行となるように配置されており、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在しており、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に平行である偏光板。

【請求項4】 位相差板が $\lambda/4$ 板であり、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に 45° の方向にある請求項3に記載の偏光板。

【請求項5】 表面に配向膜を有する一対の透明電極付き基板の間にベンド配向またはハイブリッド配向を示すネマチック液晶が封入されてなる液晶セルと少なくとも一枚の偏光板とが設けられた液晶表示装置であって、偏光板が、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の偏光板から裁断されたものであることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項6】 液晶セルと偏光板との間に、透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層からなる光学補償フィルムが配置されており、光学異方層の光学異方性を示す $R_e(0^\circ)$ 、 $R_e(40^\circ)$ 、 $R_e(-40^\circ)$ の値が、それぞれ $35 \pm 25 \text{ nm}$ 、 $105 \pm 55 \text{ nm}$ 、 $35 \pm 25 \text{ nm}$ の範囲にある請求項5に記載の液晶表示装置。

【請求項7】 光学補償フィルムの透明支持体が、光学異方性であって、 10 乃至 70 nm の範囲に R_e レターデーション値を有し、 70 乃至 400 nm の範囲に R_{th} レターデーション値を有する請求項6に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とが、互いの長手方向が実質的に平行となるように配置されている長尺状の偏光板に関する。また、本発明は、直線偏光膜と、 $\lambda/4$ 板とが、直線偏光膜の吸収軸と $\lambda/4$ 板の遅相軸とが 45° の角度になるように配置されている円偏光板にも関する。さらに本発明は、ベンド配向またはハイブリッド配向を示すネマティック液晶が封入されてなる液晶セル、円偏光板、光学補償フィルムからなり、液晶セルに印加される電圧の変化により、基板に対するネ

2

マチック液晶の配向ベクトルの角度が変化する液晶表示装置にも関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置(LCD)は、CRT(cathode ray tube)と比較して、薄型、軽量、低消費電力等の優れた特徴をもち、ノートパソコン、モニター、テレビ、PDA、携帯電話、カーナビ、ビデオカメラなどで広く使われる様になってきた。現在最も普及しているのは、ねじれネマティック液晶を用いるTN(ツイステッドネマティック)モードであるが、この方式では原理上、見る方向によって表示色やコントラストが変化する視角特性上の問題点、および応答速度がまだ十分でないとの問題点があった。

【0003】米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に、棒状液晶を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置が開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有するため、OCB(Optically Compensatory Bend)モードとも呼ばれる。この方式は、正面のレターデーションをキャンセルし、視野角をさらに広げるために、光学補償フィルムを用いる事が必要となる。この光学補償フィルムとして、透明支持体上に光学異方層を有するフィルムが、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、西独特許公報3911620A1号の各明細書に記載されている。

【0004】ベンド配向モードの液晶表示装置の視野角をさらに改良するため、一般的な液晶モードと同様に光学補償フィルムを用いることが検討されており、特開平8-327822号公報、特開平9-197397号公報(米国特許5805253号明細書)、WO96/37804号明細書(欧州特許出願0783128A号明細書)および特開平11-316378号公報(米国特許6064457号明細書)には、ディスコティック液晶から形成した光学異方層を有する光学補償フィルム、およびそれを用いたベンド配向モードの液晶表示装置が開示されている。ディスコティック液晶から形成した光学異方層を有する光学補償フィルムを、ベンド配向モードの液晶表示装置に使用することで、非常に広い視野角が得られる。

【0005】さらに、第42回春の応用物理学会(29a-SZC-20、1995年)に見られるように、この考え方を反射型LCDに応用したHANモード(Hybrid-aligned-nematic mode)液晶セルが提案されている。即ち、このHANモード液晶セルは、上記ベンド配向セルの上側のハイブリッド配向を利用している。このHANモード液晶セルにおいては二軸延伸フィルムが光学補償フィルムとして提案されている。このハイブリッド配

(3)

3

向を利用するHANモードの液晶表示装置の視野角をさらに改良するために、特開平9-21914号公報、特許第3118197号公等にディスコティック液晶から形成した光学異方層を有する光学補償フィルム、およびそれを用いるHANモードの液晶表示装置が記載されている。OCBモード、およびHANモード液晶セルは、従来の液晶モード(TNモード、STNモード)と比較すると、視野角が広く、応答速度が速いとの特徴があり、透過型での使用が進んでいるが、今後さらに反射型、あるいは半透過型の液晶表示装置としての発展が期待されるが、この場合には $\lambda/4$ 板を必須としており、透過型と比べ、製造プロセスが長くなる、あるいは良品得率が低下するとの製造上の問題点が残されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、OCBモードの半透過型液晶表示装置、あるいはHANモードの反射型液晶ディスプレイに用いることができる偏光板を改良し、短い製造プロセスおよび高い良品得率で製造できる偏光板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)～(4)の偏光板および下記(5)～(7)の液晶表示装置を提供する。

(1) 長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とが、互いの長手方向が実質的に平行となるように配置されており、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に平行であり、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在している偏光板。

(2) 位相差板が $\lambda/4$ 板であり、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に 45° の方向にある(1)に記載の偏光板。

【0008】(3) 長手方向を有する直線偏光膜と、長手方向を有する位相差板とが、互いの長手方向が実質的に平行となるように配置されており、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない方向に存在しており、位相差板の遅相軸が長手方向に対して実質的に平行である偏光板。

(4) 位相差板が $\lambda/4$ 板であり、直線偏光膜の吸収軸が長手方向に対して実質的に 45° の方向にある(3)に記載の偏光板。

【0009】(5) 表面に配向膜を有する一対の透明電極付き基板の間にベンド配向またはハイブリッド配向を示すネマチック液晶が封入されてなる液晶セルと少なくとも一枚の偏光板とが設けられた液晶表示装置であって、偏光板が、(1)乃至(4)のいずれか一つに記載の偏光板から裁断されたものであることを特徴とする液晶表示装置。

【0010】(6) 液晶セルと偏光板との間に、透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学

4

異方層からなる光学補償フィルムが配置されており、光学異方層の光学異方性を示す $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ の値が、それぞれ $35 \pm 25 \text{ nm}$ 、 $105 \pm 55 \text{ nm}$ 、 $35 \pm 25 \text{ nm}$ の範囲にある

(5)に記載の液晶表示装置。上記 $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ は、光学異方層のレターデーションが最小値を取る方向と法線を含む平面内で、それぞれ、法線方向、法線から最小値の方向と逆の方向に 40° 傾いた方向、法線から最小値の方向に 40° 傾いた方向から波長 633 nm の光で測定した光学補償フィルムのレターデーション値を表す。

【0011】(7) 光学補償フィルムの透明支持体が、光学異方性であって、 10 乃至 70 nm の範囲に Re レターデーション値を有し、 70 乃至 400 nm の範囲に Rth レターデーション値を有する(6)に記載の液晶表示装置。上記 Re レターデーション値および Rth レターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される値である：

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

【式中、 n_x は、透明支持体面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、透明支持体面内の進相軸方向の屈折率であり； n_z は、透明支持体の厚み方向の屈折率であり；そして、 d は、透明支持体の厚さである】。

【0012】本明細書において、「実質的に平行」、「実質的に垂直」あるいは「実質的に 45° 」とは、厳密な角度に対して $\pm 5^\circ$ の範囲内であることを意味する。よって、「実質的に平行でも垂直でもない」とは、角度(狭い方の角)が 5° を越えて 85° 未満であることを意味する。

【0013】

【発明の効果】本発明に従う偏光板は、直線偏光膜と位相差板とをロールツーロールで貼り合わせることができる。円偏光板のように、直線偏光膜の吸収軸と位相差板(円偏光板では $\lambda/4$ 板)の遅相軸とを平行でも垂直でもない方向(円偏光板では 45°)となるように貼り合わせる場合、従来の技術では、直線偏光膜を裁断したチップと位相差板を裁断したチップとを貼り合わせていた。従来の技術で製造したロール状の直線偏光膜では、吸収軸は長手方向に平行または垂直である。同様に、従来の技術で製造したロール状の位相差板では、遅相軸は長手方向に平行または垂直である。従って、従来の技術で製造したロール状の直線偏光膜とロール状の位相差板とをロールツーロールで貼り合わせると、直線偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とを平行でも垂直でもない方向となるように配置することはできない。

【0014】本発明者の研究により、遅相軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない位相差板、または吸収軸が長手方向に対して実質的に平行でも垂直でもない直線偏光膜を製造できることが判明した。その結

50

(4)

5

果、本発明者は、直線偏光膜と位相差板とをロールツーロールで貼り合わせるだけで、円偏光板のように、直線偏光膜の吸収軸と位相差板の遅相軸とを平行でも垂直でもない方向となるように配置されている偏光板を製造することに成功した。直線偏光膜と位相差板とをロールツーロールで貼り合わせる方法は、直線偏光膜と位相差板とをチップに裁断してから貼り合わせる方法と比較して、短いプロセス、高い得率かつ低いコストである非常に有利な製造方法である。ベンド配向モードまたはハイブリッド配向(HAN)モードの液晶表示装置は反射型として視野角が広く、高速応答性であるとの特徴がある。それらに用いられる円偏光板を、短いプロセス、高い得率かつ低いコストで製造できれば、それらの液晶表示装置について今後広く普及することが期待できる。

【0015】

【発明の実施の形態】〔液晶セル〕ベンド配向モードおよびHAN配向モードの液晶セルについては特許第3118197号公報に詳しく記載されている。ベンド配向をする液晶を用いた液晶セル(ベンド配向セル)は対称セルであり、この液晶セルを有する液晶表示装置は本質的に視野角が広い。同様にHAN配向する液晶を用いた反射型液晶表示装置も本質的に視野角は広い。

【0016】液晶セルは、一般に一对の表面に配向膜が形成された透明電極を有する基板と、その基板間に封入されたネマチック液晶の層からなる。ベンド配向セルでは、一般に電圧が付与された液晶セル内でベンド配向をすることができるネマチック液晶が使用される。ベンド配向液晶セルに使用する液晶は、一般に正の誘電率異方性を有する。そしてネマチック液晶の配向ベクトルの、基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の変化により変化する。通常、ネマチック液晶の配向ベクトルの基板に対する角度が、液晶セルに付与される電圧の増加により増加し、複屈折が低下する。この複屈折の変化により画像が得られる。本明細書において液晶のベンド配向とは、液晶層の液晶分子の配向ベクトル(即ち、ディレクタまたは光軸)が液晶層の中心線に関して対称(線対称)であり、且つ少なくとも基板付近の領域でベンド部分を持つことを意味する。ベンド部分とは、基板付近の領域のディレクタにより形成される線が曲がっている部分を言う。

【0017】すなわち、液晶のベンド配向とは、液晶セルに電圧印加した際に、セル内の液晶分子のディレクタは、下側の基板付近では、下側の基板に対してほぼ平行であり、基板からの距離の増加と共に、ディレクタと基板表面との角度が増大し、さらにディレクタは、上側基板と下側基板の距離が等しい領域(中心線領域)では、基板表面と垂直又はほぼ垂直となり、それからディレクタは、下側基板からの距離の増加と共に、ディレクタと基板表面との角度がさらに増大し、最終的にはディレクタは上側基板付近では上側基板とほぼ平行になるように

6

液晶分子が配向することを意味する。中心線付近では、ディレクタはねじれ配向していても良い。さらに、上下基板に近い領域あるいは接触領域のディレクタは、基板表面から傾いていても良い(即ち、チルト角を有しても良い)。ベンド配向液晶セルでは、液晶性化合物の屈折率異方性 Δn と、液晶セルの液晶層の厚み d との積($\Delta n \times d$)は、輝度と視野角を両立させるために、100乃至2000nmの範囲であることが好ましく、150乃至1700nmの範囲であることがさらに好ましく、500乃至1500nmの範囲であることが最も好ましい。

【0018】HAN配向モードは液晶表示装置の分野では良く知られている。HAN配向セルは、下側基板がベンド配向セルの中心線の位置に配置された構造であり、下側基板の配向膜は、ネマチック液晶をホメオトロピック配向させることができる層である。そのような配向膜の例としては、無機蒸着膜、界面活性剤の層、有機シランの層等を挙げることができる。本発明のHAN配向セルに使用されるネマチック液晶は、一般に、電圧付与によりハイブリッド配列を形成することができる液晶である。HAN配向セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上的プレチルト角が0乃至45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性(Δn)と液晶層の厚み(d)との積($\Delta n d$)の値は、100nm乃至1000nmであることが好ましく、300乃至800nmであることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。

【0019】ベンド配向セル又はHAN配向セルを有する液晶表示装置は、いずれも自己補償ディレクタ領域を有するが、表示装置を大きく斜めから見た場合(特に上下方向で)、黒表示部分の光透過率が増大し、コントラストの低下をもたらす。上記セルに本発明の光学補償シートを装着することにより、正面から見た場合のコントラストを低下させることなく、傾斜方向から見た場合のコントラストを大いに改善することができる。

【0020】〔直線偏光膜〕直線偏光膜はその吸収軸を $\lambda/4$ 板の遅相軸と45°の角度をもって貼り合わせると、円偏光板として用いることができる。直線偏光膜と $\lambda/4$ 板とをロールツーロールで貼り合わせて円偏光板を製造するためには、吸収軸がフィルムの長手方向に45°傾いている長尺直線偏光膜と遅相軸がフィルムの長手方向と平行な $\lambda/4$ 板との組み合わせ、あるいは吸収軸がフィルム長手方向と平行な長尺直線偏光膜と遅相軸がフィルムの長手方向に45°傾いている $\lambda/4$ 板との組み合わせが好ましい。

【0021】フィルム搬送方法に対しポリマーの配向軸を所望の角度傾斜させる方法がいくつか提案されている。例えば特開2000-9912号公報において、プラスチックフィルムを横または縦に一軸延伸しつつ、そ

(5)

7

の延伸方向の左右を異なる速度で、前記延伸方向とは相違する縦または横方向に引っ張り延伸して、配向軸を前記一軸延伸方向に対し傾斜させる方法、特開平3-182701号公報に記載の、連続フィルムの左右両耳端に走行方向と θ の角度をなす左右対のフィルム保持ポイントを複数対有し、フィルムの走行につれて、各々の対ポイントが θ の方向に延伸できる機構により、フィルムの走行方向に対し任意の角度 θ の延伸軸を有するフィルムを製造する方法、特開平2-113920公報に記載の、フィルムの両端部を、所定走行区間内におけるチェックの走行距離が異なるようにより配置されたテンターレール上を走行する2列のチェック間に把持して走行させることによりフィルムの長さ方向と斜交する方向に延伸する製造方法、ラビング処理により透過軸を傾けた偏光板、ポリマーフィルムの斜め延伸方法により得られる斜め延伸したポリマーフィルムからなる長尺でロール形態の偏光板がある。

【0022】斜め延伸方法による長尺でロール形態の偏光板を、直線偏光膜の製造に利用することが好ましい。直線偏光膜の素材としてはポリビニルアルコール（以下PVA）が主として用いられており、このPVAフィルムを延伸してからヨウ素あるいは二色性色素で染色するか、染色してから延伸し、さらにホウ素化合物で架橋することにより直線偏光膜が形成される。またポリエンを延伸し、同様に染色したものも使用できる。

【0023】吸収軸をフィルムの長手方向に対し平行でも垂直でもない直線偏光膜を作製することについては、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持し、該保持手段をフィルムの長手方向に進行させつつ張力を付与して延伸する偏光板用ポリマーフィルム（主としてPVA）の延伸方法において、ポリマーフィルム的一方端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L1及びポリマーフィルムのもう一端の実質的な保持開始点から実質的な保持解除点までの保持手段の軌跡L2との二つの実質的な保持解除点の距離Wが、下記式（3）を満たし、かつポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させることを特徴とする偏光板用ポリマーフィルムの延伸方法により作製し、ロール形態に巻き取る製造方法が応用

【0024】式（3） $|L2 - L1| > 0.4W$
直線偏光膜には、保護フィルムとして後述する光学補償フィルム、 $\lambda/4$ 板のような位相差板、あるいは通常の偏光板の保護フィルムとして用いられている光学的に透明で複屈折が小さいセルローストリアセテートフィルムを用いることができる。

【0025】〔光学補償フィルム〕光学補償フィルムは、少なくとも透明支持体およびディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される事が好まし

8

く、その光学異方性を示す $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ の値がそれぞれ $35 \pm 25 \text{ nm}$ 、 $105 \pm 55 \text{ nm}$ 、 $35 \pm 25 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。ここで $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ は、該光学異方層のレターデーションが最小値を取る方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から最小値の方向と逆の方向に 40° 傾いた方向、法線からレターデーションの最小値の方向に 40° 傾いた方向から波長 633 nm の光で測定した光学補償フィルムのレターデーション値を表す。

【0026】〔透明支持体〕光学補償フィルムの透明支持体としては、光透過率が80%以上であるポリマーフィルムを用いることが好ましい。ポリマーフィルムとしては、外力により複屈折が発現しにくいものが好ましい。ポリマーの例には、セルロース系ポリマー、ノルボルネン系ポリマー（例、ARTON、JSR（株）製）；ZEONOR、日本ゼオン（株）製；ZEXONE X、日本ゼオン（株）製）およびポリメチルメタクリレートが含まれる。セルロース系ポリマーが好ましく、セルロースエステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースエステルとしてはセルロースアセテートが好ましく、その例としては、ジアセチルセルロースおよびトリアセチルセルロースなどが挙げられる。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いても良い。

【0027】一般に、セルロースアセテートの2位、3位、6位の水酸基は全体の置換度の $1/3$ づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアセテートの6位水酸基の置換度が、2、3位に比べて多いほうが好ましい。2位、3位、6位の置換度の合計に対して、6位の置換度の割合は、30%以上40%以下アシル基であることが好ましく、31%以上であることがさらに好ましく、32%以上であることが最も好ましい。セルロースアセテートの6位アシル基の置換度は、0.88以上であることが好ましい。

【0028】6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基であるプロピオニル基、ブチロイル基、パレロイル基、ベンゾイル基やアクリロイル基で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。セルロースアセテートとして、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載されている合成例1、段落番号0048~0049に記載されている合成例2、そして段落番号0051~0052に記載されている合成例3の合成方法に

50

(6)

9

より得られたセルロースアセテートを用いることができる。

【0029】[ポリマーフィルムのレターデーション値] ポリマーフィルムの R_e レターデーション値および R_{th} レターデーション値は、それぞれ、下記式(I)および(II)で定義される。

$$(I) R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式(I)および(II)において、 n_x は、フィルム面内の遅相軸方向(屈折率が最大となる方向)の屈折率である。式(I)および(II)において、 n_y は、フィルム面内の進相軸方向(屈折率が最小となる方向)の屈折率である。式(II)において、 n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率である。式(I)および(II)において、 d は、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0030】本発明では、ポリマーフィルムの R_e レターデーション値が10乃至70nm、そして、 R_{th} レターデーション値は70乃至400nmの範囲である事が好ましい。なお、ポリマーフィルムの複屈折率(Δn : $n_x - n_y$)は、0.00025乃至0.00088であることが好ましい。また、透明支持体の厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.00088乃至0.005であることが好ましい。

【0031】[ポリマーフィルムの遅相軸角度] 透明支持体面内における遅相軸の角度は、ポリマーフィルムの延伸方向を基準線(0°)とし、遅相軸と基準線のなす角度で定義する。ここで、ロール形態のフィルムを幅方向に延伸する時は幅方向を基準線とし、長手方向に延伸する時は長手方向を基準線とする。遅相軸角度の平均値は 3° 以下であることが好ましく、 2° 以下であることがさらに好ましく、 1° 以下であることが最も好ましい。遅相軸角度の平均値の方向を遅相軸の平均方向と定義する。また、遅相軸角度の標準偏差は 1.5° 以下であることが好ましく、 0.8° 以下であることがさらに好ましく、 0.4° 以下であることが最も好ましい。

【0032】光学補償フィルムを使用した透過型液晶表示装置において、通電後時間が経過すると画面周辺部に「額縁状の表示ムラ」が発生することがある。このムラは、画面周辺部の透過率の上昇によるものであり、特に黒表示時において顕著となる。半透過型液晶表示装置では、バックライトから発熱しており、しかも液晶セル面内で温度分布が生じる。この温度分布により光学補償フィルムの光学特性(レターデーション値、遅相軸の角度)が変化することが「額縁状の表示ムラ」の発生原因である。光学補償フィルムの光学特性の変化は、温度上昇による光学補償フィルムの膨張または収縮が液晶セルまたは直線偏光膜との粘着により抑制されるために、光学補償フィルムに弾性変形が生じることに起因する。

【0033】上記のような「額縁状の表示ムラ」を抑制するには、光学補償フィルムに熱伝導率が高いポリマー

10

フィルムを使用することが好ましい。熱伝導率が高いポリマーとしては、セルロースアセテート $\{0.22W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、低密度ポリエチレン $\{0.34W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、ABS $\{0.36W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、ポリカーボネート $\{0.19W/(m \cdot ^\circ C)\}$ が好ましい。環状オレフィンポリマーである、ZEONEX $\{0.20W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、日本ゼオン(株)製、ZEONOR $\{0.20W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、日本ゼオン(株)製、ARTON $\{0.20W/(m \cdot ^\circ C)\}$ 、JSR(株)製も好ましい。

【0034】上記の光学的な特性と、熱的な特性を考慮して、本発明のポリマーフィルムとしては、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートフィルムを用いることが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。また、ポリマーフィルムの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、ポリマーフィルムは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0乃至1.7であることが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

【0035】[レターデーション上昇剤] ポリマーフィルムのレターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましく、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物としては、トリフェニルトリアジン類が好ましい。その他の具体例としては、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、PCT/JPO0/02619号明細書等に記載されている。二種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

【0036】レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。ポリマーフィルムとしてセルロースアセテートフィルムを用いる場合、芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。芳香族化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用するが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用するがさらに好ましい。

【0037】[ポリマーフィルムの製造] ポリマーフィルムとして好ましく用いられるセルロースアセテートフィルムの製造方法については、発明協会公開技報(公技2001-1745、2001年3月15日発行、発明

(7)

11

協会)の記載されている。その他のポリマーフィルムも同様の方法で製造できる。

【0038】[ポリマーフィルムの延伸処理] 作製されたポリマーフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。ポリマーフィルムの厚さは、40乃至140 μm であることが好ましく、70乃至120 μm であることがさらに好ましい。

【0039】また、この延伸処理の条件を調整することにより、光学補償フィルムの遅相軸の角度の標準偏差を小さくすることができる。延伸処理の方法に特に限定はないが、その例としてテンターによる延伸方法が挙げられる。ソルベントキャスト法により作製したフィルムに、テンターを用いて横延伸を実施する際に、延伸後のフィルムの状態を制御することにより、フィルムの遅相軸角度の標準偏差を小さくすることができる。具体的には、テンターを用いてレターデーション値を調整する延伸処理を行い、そして延伸直後のポリマーフィルムをその状態のまま、フィルムのガラス転移温度近傍で保持することで、遅相軸角度の標準偏差を小さくすることができる。この保持の際のフィルムの温度をガラス転移温度よりも低い温度で行うと、標準偏差が大きくなってしまふ。また、別の例としては、ロール間にて縦延伸を行う際に、ロール間距離を広くすると遅相軸の標準偏差を小さくできる。

【0040】[ポリマーフィルムの表面処理] ポリマーフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、ポリマーフィルムを表面処理することが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理を実施する。酸処理またはアルカリ処理、すなわちポリマーフィルムに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

【0041】[配向膜] 配向膜は、光学異方層のディスコティック液晶の配向方向を規定する機能を有する。配向膜は、有機化合物(好ましくはポリマー)のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法(LB膜)による有機化合物(例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリン酸メチル)の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

【0042】配向膜は、ポリマーのラビング処理により形成することが好ましい。ポリビニルアルコールが、好ましいポリマーである。疎水性基が結合している変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。疎水性基は光学異方層のディスコティック液晶と親和性があるため、疎水性基をポリビニルアルコールに導入することで、ディスコティック液晶を均一に配向させることができる。疎水

12

性基は、ポリビニルアルコールの主鎖末端または側鎖に結合させる。疎水性基は、炭素原子数が6以上の脂肪族基(好ましくはアルキル基またはアルケニル基)または芳香族基が好ましい。ポリビニルアルコールの主鎖末端に疎水性基を結合させる場合は、疎水性基と主鎖末端との間に連結基を導入することが好ましい。連結基の例には、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CN})\text{R}_1-$ 、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{CS}-$ およびそれらの組み合わせが含まれる。上記 R_1 および R_2 は、それぞれ、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基(好ましくは、炭素原子数が1乃至6のアルキル基)である。

【0043】ポリビニルアルコールの側鎖に疎水性基を導入する場合は、ポリビニルアルコールの酢酸ビニル単位のアセチル基($-\text{CO}-\text{CH}_3$)の一部を、炭素原子数が7以上のアシル基($-\text{CO}-\text{R}_3$)に置き換えればよい。 R_3 は、炭素原子数が6以上の脂肪族基または芳香族基である。特開平9-152509を参考にすることができる。市販の変性ポリビニルアルコール(例、MP103、MP203、R1130、クラレ(株)製)を用いてもよい。

【0044】配向膜に用いる(変性)ポリビニルアルコールのケン化度は、80%以上であることが好ましい。(変性)ポリビニルアルコールの重合度は、200以上であることが好ましい。ラビング処理は、配向膜の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。長さおよび太さが均一な繊維を均一に植毛した布を用いることが好ましい。なお、光学異方層のディスコティック液晶性分子を配向膜を用いて配向後、配向膜を除去しても、ディスコティック液晶性分子の配向状態を保つことができる。すなわち、配向膜は、ディスコティック液晶性分子を配向するため楕円偏光板の製造において必須であるが、製造された光学補償シートにおいては必須ではない。配向膜を透明支持体と光学異方層との間に設ける場合は、さらに下塗り層(接着層)を透明支持体と配向膜との間に設けることが好ましい。

【0045】[光学異方層] 光学異方層はディスコティック液晶から形成する。ディスコティック液晶は、一般に、光学的に負の一軸性を有する。本発明の光学補償フィルムにおいては、ディスコティック液晶は、円盤面と透明支持体面とのなす角が、光学異方層の深さ方向において変化している(ハイブリッド配向している)ことが好ましい。なお、光学異方層には、レターデーション値が0となる方向、光軸が存在しない。光学異方層は、上記の配向膜によってディスコティック液晶を配向させ、その配向状態のディスコティック液晶を固定することによって形成することが好ましい。ディスコティック液晶は、重合反応により固定することが好ましい。光学異方層の厚みは、0.5乃至100 μm であることが好ましく、0.5乃至30 μm であることがさらに好ましい。

【0046】ディスコティック液晶については、様々な

(8)

13

文献(C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111(1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載されている。ディスコティック液晶の重合については、特開平8-27284公報に記載がある。ディスコティック液晶を重合により固定するためには、ディスコティック液晶の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させ、配向後に熱重合あるいは光重合により架橋して固定化する事が好ましい。但し円盤状コアに重合性基を直接結合させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入することが好ましい。

【0047】配向させたディスコティック液晶を、配向状態を維持して固定するための重合反応を起こす光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。

【0048】光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。ディスコティック液晶性分子の重合のための照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20乃至5000mJ/cm²であることが好ましく、100乃至800mJ/cm²であることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で照射を実施してもよい。保護層を、光学異方層の上に設けてもよい。

【0049】[位相差板] 位相差板は、 $\lambda/4$ 板として機能することが好ましい。 $\lambda/4$ 板は、少なくとも波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120~160nmである必要があり、単枚もしくは複数枚で構成されていても良い。好ましくは、広い波長領域でレターデーション値が $\lambda/4$ であり、単枚でかつロール状のポリマーフィルムであることが好ましい。 $\lambda/4$ 板は、その遅相軸を直線偏光膜の吸収軸と45°の角度をもって貼り合わせて円偏光板とする事が必要であり、直線偏光膜と $\lambda/4$ 板とをロールツーロール

14

で貼り合わせるためには、吸収軸がフィルムの長手方向に45°傾いている長尺直線偏光膜と遅相軸がフィルムの長手方向と平行な $\lambda/4$ 板との組み合わせ、あるいは吸収軸がフィルム長手方向と平行な長尺直線偏光膜と遅相軸がフィルムの長手方向に45°傾いている $\lambda/4$ 板との組み合わせが好ましい。

【0050】具体的には、特開平5-27118号および同5-27119号の各公報記載の、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するように積層させた位相差板で、二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ であれば、この位相差板は理論的には、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板として機能する。

【0051】また、特開平10-68816号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる位相差板が開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できるフィルムが示されている。

【0052】好ましい $\lambda/4$ 板は、単枚ポリマーフィルムで、具体的には、特開2000-137116号公報および国際公開WO00/26705号に記載の一枚のポリマーフィルムで、測定波長が短いほど位相差が小さくなる位相差板である。

【0053】 $\lambda/4$ 板は、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100~125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120~160nmであり、そして、Re590-Re450 \geq 2nmの関係を満足する。Re590-Re450 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450 \geq 10nmであることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が108~120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125~142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130~152nmであり、そして、Re590-Re550 \geq 2nmの関係を満足することが好ましい。Re590-Re550 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re550 \geq 10nmであることが最も好ましい。また、Re550-Re450 \geq 10nmであることも好ましい。

【0054】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

レターデーション値(Re) = (nx - ny) × d
式中、nxは、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり; nyは、 $\lambda/4$ 板の面内

(9)

15

の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 d は、 $\lambda/4$ 板の厚さ（nm）である。

【0055】さらに、 $\lambda/4$ 板は下記式を満足する一枚のポリマーフィルムからなることが好ましい。

$$1 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、 n_x は、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸方向の屈折率であり； n_y は、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり；そして、 n_z は、 $\lambda/4$ 板の厚み方向の屈折率である。以上のような光学的性質を有する好ましい $\lambda/4$ 板は、ポリマーフィルムの延伸、あるいはポリマーフィルム上に棒状液晶等を塗布後、ラビングして棒状液晶を配向させ、光重合等で配向を固定した光学異方層を設けること、さらにはこれらのポリマーフィルムを積層することにより作製できる。 $\lambda/4$ 板の遅相軸方向は、斜め延伸、あるいは斜めラビング等により制御する事が出来る。

【0056】[一枚のフィルムからなる $\lambda/4$ 板] $\lambda/4$ 板を構成する一枚のポリマーフィルムの厚さは、5～1000 μm であることが好ましく、10～500 μm であることがより好ましく、40～200 μm であることがさらに好ましく、70～120 μm であることが最も好ましい。

【0057】[ポリマーフィルム] ポリマーフィルムのポリマーとしては、前述した光学補償フィルムの透明支持体のポリマーを、同様に用いることができる。ポリマーは、セルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましく、特にセルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートの平均酢化度（アセチル化度）は、45.0～62.5%であることが好ましく、55.0～61.0%であることがさらに好ましく、59.0～60.0%であることが最も好ましい。

【0058】[レターデーション上昇剤] 各波長におけるレターデーション値を調整するため、レターデーション上昇剤をポリマーフィルム、好ましくはセルロースアセテートフィルムに添加することができる。このレターデーション上昇剤としては、前述した光学補償フィルムと同じものの例えばトリフェニルトリアジン類を用いる事もできるが、少なくとも一つの芳香族環を有する棒状化合物、例えば1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のp-n-ヘプチルフェノールジエステルが好ましい。レターデーション上昇剤は、ポリマー100質量部に対して、0.05～20質量部の範囲で使用する事が好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用する事がより

16

好ましく、0.2～5質量部の範囲で使用する事がさらに好ましく、0.5～2質量部の範囲で使用する事が最も好ましい。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。

【0059】レターデーション上昇剤は、250～400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましい。レターデーション上昇剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。ポリマーフィルムは、さらに延伸処理により屈折率（面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z ）を調整することが好ましい。また前述したPVAの斜め延伸と同様な方法により、遅相軸をフィルムの長手方向に対し45°傾ける事が出来る。

【0060】[塗布型 $\lambda/4$ 板] $\lambda/4$ 板として、特開平2001-21720号公報記載の塗布型 $\lambda/4$ 板も使用できる。即ち二つの光学異方層の一方にツイスト構造を導入することにより、広帯域特性を大幅に向上させる事が可能となった。二つの光学異方層は複屈折フィルムまたは液晶からなる層であることが好ましく、少なくとも一方が液晶からなる層であることがさらに好ましく、両方が液晶からなる層であることが最も好ましい。すなわち液晶からなる光学異方層は、ポリマーからなる複屈折率フィルムよりも光学的性質の調節が容易である。

【0061】液晶を含む光学異方層の遅相軸の方向は、液晶性分子のラビング方向によって容易に調節できる。さらに、液晶性分子の種類と量を調整することで、必要とされるレターデーション値を厳密に調節することもできる。この場合の光学異方層は、配向複屈折と厚みとの積が、可視領域のほぼ中間の波長である550nmの光に対し、150乃至350nmである。光学異方層は、さらに、ツイスト角が3乃至45°のツイスト構造を有する。配向複屈折と厚みとの積は、ツイスト構造が存在しない場合における面内のレターデーション値に相当する。

【0062】[複屈折フィルム] もう一方の光学異方層は、可視領域のほぼ中間の波長である550nmの光に対し、位相差が60乃至170nmである、複屈折フィルムであることが好ましい。複屈折フィルムに用いられるポリマーの例には、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマー）、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルおよびセルロースエステルが含まれる。

【0063】また、これらのポリマーの共重合体あるいはポリマー混合物を用いてもよい。フィルムの光学異方性は、延伸により得ることが好ましい。延伸は一軸延伸であることが好ましい。一軸延伸は、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸またはポリマーフィルム

(10)

17

の両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸が好ましい。なお、二枚以上のポリマーフィルムを用いて、二枚以上のフィルム全体の光学的性質が前記の条件を満足してもよい。ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするためにソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ポリマーフィルムの厚さは、20乃至500nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましく、50乃至100nmであることが最も好ましい。

【0064】〔円偏光板〕 $\lambda/4$ 板の遅相軸と直線偏光膜の吸収軸との角度が実質的に 45° になるように貼り合わせることで円偏光板とすることができる。直線偏光膜の吸収軸がロール状フィルムの長手方向に対して実質的に 45° 傾いている場合には、 $\lambda/4$ 板の遅相軸はロール状の長手方向に対して実質的に平行である事が好ましく、直線偏光膜の吸収軸がロール状フィルムの長手方向に対して実質的に平行である場合には、 $\lambda/4$ 板の遅相軸はロール状の長手方向に対して実質的に 45° 傾いている事が好ましい。 $\lambda/4$ 板の遅相軸と直線偏光膜の吸収軸との角度は、 $41\sim 49^\circ$ であることが好ましく、 $42\sim 48^\circ$ であることがより好ましく、 $43\sim 47^\circ$ であることがさらに好ましく、 $44\sim 46^\circ$ であることが最も好ましい。

【0065】直線偏光膜と $\lambda/4$ 板とを貼り合わせた反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜は、透明な（光透過率が80%以上の）ポリマーを用いて製造することが好ましい。透明なポリマーとしては、ポリオレフィン（商品名：ARTON、ZEO NEX、ZEONOR）、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを用いることができる。市販の透明ポリマーまたは透明ポリマーフィルムを用いてもよい。透明保護膜の遅相軸と直線偏光膜の吸収軸とは実質的に平衡であることが好ましい。

【0066】直線偏光膜と $\lambda/4$ 板あるいは直線偏光膜と透明保護膜とは、粘着剤を用いて貼り合わせる。粘着剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂またはホウ素化合物の水溶液が好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂としては、アルコール以外の官能基（例、アセトアセチル、スルホ、カルボキシル、アルコキシ基）を導入した変性ポリビニルアルコールを用いてもよい。粘着剤の厚さは、乾燥後に $0.01\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0067】〔液晶表示装置〕本発明の液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。本発明の反射型あるいは半透過型液晶表示装置の駆動方式については単純マトリッ

18

ス方式よりも、アクティブマトリックス方式が好ましく、TFT (Thin Film Transistor)、TFD (Thin Film Diode) またはMIM (Metal Insulator Metal) を使うことがより好ましい。TFTについては低温ポリシリコンまたは連続粒界シリコンを使うことがより好ましい。

【0068】液晶表示装置の詳細については、「液晶デバイスハンドブック」日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、「液晶 応用編」岡野光治他、培風館、「カラー液晶ディスプレイ」小林俊介他、産業図書、「次世代液晶ディスプレイ技術」内田龍男、工業調査会、「液晶ディスプレイの最先端」液晶若手研究会編、シグマ出版、「液晶：LCDの基礎と新しい応用」液晶若手研究会編、シグマ出版等に記載されている。

【0069】

【実施例】〔実施例1〕

（HAN型液晶セルの作製）ITO電極付きのガラス基板にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、SiO蒸着膜を配向膜として設けた。この2枚のガラス基板を配向膜同士が対向するように配置し、セルギャップ $4.8\mu\text{m}$ で接合し、メルク社製液晶ZLI1132 ($\Delta n=0.1396$) を注入し、HAN型液晶セルを作製した。得られた液晶セルの液晶層のレターデーションは、 671nm であった。

【0070】（ロール状 $\lambda/4$ 板の作製）室温において、平均酢化度59.5%のセルローストリアセテート120質量部、トリフェニルホスフェート9.36質量部、ビスフェニルジフェニルホスフェート4.68質量部、レターデーション上昇剤としてtrans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸の4-n-ヘプチルフェノールジエステル1.00質量部、メチレンクロリド543.14質量部、メタノール99.35質量部およびn-ブタノール19.87質量部を混合溶解して、溶液（ドープ）を調製した。

【0071】得られたドープを、動いているステンレス性のバンド上に流延し、 25°C のゾーンを1分間、 45°C のゾーンを5分間通し乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。その後フィルムをバンドから剥離し、巻き取り速度をバンドの搬送速度より大きくして、 130°C で搬送方向に延伸した。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、 120°C のゾーンを30分間通して乾燥し、延伸フィルムを巻き取った。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。

【0072】得られたロール状フィルムの厚さは、 $101\mu\text{m}$ であり、エリブソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長 450nm 、 550nm および 590nm におけるレターデーション値（Re）を

50

(11)

19

測定したところ、それぞれ、119.3nm、137.2nmおよび142.7nmであった。また遅相軸の方向は搬送方向（延伸方向と同じ：長手方向）と平行であった。さらに、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおける面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算したところ、1.60であった。

【0073】（ロール状直線偏光膜の作製）PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、テンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱して巻き取った。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフ

20

*イルムの中心線のなす角は、46°であった。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。得られた直線偏光膜の吸収軸方向はテンターの搬送方向（長手方向）に対し45°傾斜しており、この直線偏光膜の550nmにおける透過率43.7%、偏光度99.97%であった。

【0074】（円偏光板の作製）セルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80U、富士写真フィルム（株）製）、および上記1/4板を55℃の1.5N NaOH水溶液に1分間浸漬して両面を鹼化した後、それぞれ片側にポリビニルアルコール系粘着材を約30μmの厚みに塗布し、上記直線偏光膜の両側にロールツーロールで貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して円偏光板を作製した。この円偏光板の膜厚は、約241μmであった。

【0075】（光学補償フィルムの作製）下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解しセルローストリアセテート溶液を調製した。

【0076】

セルローストリアセテート溶液組成

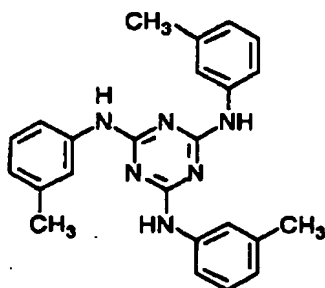
酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	8.1質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	3.6質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	338質量部
メタノール（第2溶媒）	27質量部

【0077】別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤15質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

【0078】

【化1】

レターデーション上昇剤



【0079】セルローストリアセテート溶液477質量部に、レターデーション上昇剤溶液52質量部を混合

※し、攪拌してドープを調製した。得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。残留溶剤量が50質量%の状態のフィルムをバンドから剥離し、130℃の条件でテンターを用いて17%の延伸倍率で横延伸し、延伸後の幅のまま130℃で30秒間保持した。その後、クリップを外してセルローストリアセテートフィルムを製造した。

【0080】作製したセルローストリアセテートフィルムについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用い、波長550nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、自動複屈折計（KOBRA-21ADH、王子計測機器（株））で軸ずれ角度を測定した。各々の測定は幅方向に等間隔の10点で行い、平均値を求めた。さらに、遅相軸角度の標準偏差を求めた。結果は、第1表に示す。

【0081】

【表1】

第1表

透明支持体	Re値	Rth値	遅相軸角度の標準偏差
-------	-----	------	------------

光学補償シート $R_e(0^\circ)$ $R_e(-40^\circ)$ $R_e(40^\circ)$

(13)

23

24

実施例 1	38 nm	42 nm	83 nm
実施例 2	40 nm	44 nm	87 nm

【0089】(HAN配向モード反射型液晶表示装置の作製)市販の反射型液晶表示装置に使われている反射板に、HAN型液晶セルを貼り付け、その上に、光学補償フィルムを、液晶セルのラビング方向と光学補償フィルムのラビング方向とが反平行となる様にして、光学補償フィルムのセルローストリアセテート側にアクリル系粘着剤をつけてを貼り合わせ、さらにその上に、円偏光板*

*の $\lambda/4$ 板側に同様のアクリル系粘着剤をつけて、円偏光板の $\lambda/4$ 板の遅相軸が液晶セルのラビング方向と平行となる様に貼り合わせ、HAN配向モードの液晶表示装置を作製した。この液晶表示装置の構成を以下に示す。

【0090】

円偏光板	保護膜(TD80U) 直線偏光膜(PVA/I ₂) 位相差板($\lambda/4$ 板)
光学補償フィルム	透明支持体(セルローストリアセテートフィルム) 光学異方層(ディスコティック液晶層)
HAN型液晶セル	20
反射板	

【0091】液晶表示装置の液晶セルに、白表示電圧2V、黒表示電圧6Vを印加し、測定機(EZ-Contrast 160D、ELDIM社製)を用いて、正面コントラスト比を測定した。さらに左右方向(セルのラビング方向と直交方向)※

※の視野角(コントラスト比が5以上となる角度範囲)を調べた。結果を第3表に示す。

【0092】

【表3】

第3表

液晶表示装置	正面コントラスト比	視野角
実施例 1	15	120°
実施例 2	12	100°

【0093】[実施例2]

(ベンド配向液晶セルの作製)ITO電極付きのガラス基板に一方には、一部透過型のための窓を残してアルミ蒸着により拡散反射板を設け、その上にポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。もう一方のガラス基板にはポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。このようにして得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを10 μ mに設定した。セルギ★

★ヤップに Δn が0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。得られた液晶セルのレターデーションは、698nmであった。

【0094】下記の溶媒を予め混合した溶液に、よく攪拌しつつセルローストリアセテート粉体(平均サイズ:2mm)を徐々に添加した。

【0095】

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.5%のセルローストリアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	6.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	4.9質量部
酢酸メチル(第1溶媒)	240質量部

(14)

25	26
シクロヘキサノン (第2溶媒)	100質量部
メタノール (第3溶媒)	25質量部
エタノール (第4溶媒)	25質量部
シリカ (粒径20nm)	0.5質量部
実施例1で用いたレターデーション上昇剤	6.7質量部

【0096】添加後、室温(25℃)にて3時間放置した。得られた不均一なゲル状溶液を、-70℃にて6時間冷却した後、50℃に加温し攪拌してドープを得た。その後は実施例1と同様にしてセルローストリアセートフィルムを作製し、光学特性および熱伝導率を測定した。結果は第1表に示した。

【0097】セルロースアセートフィルムを、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55℃で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアセートフィルムの表面をケン化した。

【0098】ケン化処理したセルローストリアセートフィルムの一方向の面に、実施例1と同様な配向膜を設け、同様のラビング処理を行った。

【0099】配向膜上に、実施例1で用いたディスコティック液晶41.0g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.0g、セルロースアセートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.90g、セルロースアセートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.23g、光重合開始剤(イルガキュア-907、チバガイギー社製)1.35g、増感剤(カヤキュア-DET X、日本化薬(株)製)0.45gを、102gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバ*

*で塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティックネマティック相のモノドメインを形成させた。次に、130℃で120W/cm²高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射しディスコティック液晶を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして得られた光学補償フィルムの法線方向、ラビング方向と法線とを含む面内で法線方向から40℃、あるいは-40°傾けた方向のレターデーション値をエリプソメーターで測定した。結果は第2表に示した。

【0100】(直線偏光膜の作製)PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、縦延伸機に導入し、7.4倍に延伸し、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80℃雰囲気乾燥させた後、縦延伸機離脱した。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は30%で、乾燥後の含水率は1.3%であった。得られた直線偏光膜の吸収軸方向は、搬送方向(長手方向)に平行であり、この直線偏光膜の550nmにおける透過率は43.9%、偏光度は99.96%であった。

【0101】(λ/4板の作製)実施例1の光学補償フィルムに用いたセルローストリアセートフィルム上に、下記の塗布液をバーコーターで塗布し、130℃で3分間乾燥して、厚さ0.5μmの垂直配向膜を形成した。

【0102】

垂直配向膜塗布液組成

ステロイド変性ポリアミク酸	5.0質量%
N-メチル-2-ピロリドン	25.0質量%
エチレングリコールモノブチルエーテル	25.0質量%
メチルエチルケトン	45.0質量%

【0103】ロール状の垂直配向膜の搬送方向(長手方向)に対し45°方向にラビング処理を実施した後、下記の組成の塗布液を塗布、乾燥し、さらに500W/cm²の照度の水銀ランプで紫外線を1秒間照射して、レ※

※ターデーション値が138nm、遅相軸方向がフィルム面内で長手方向に対し45°傾いているλ/4板を作製した。

【0104】

光学異方層塗布液組成

実施例1で用いたディスコティック液晶	32.6質量%
セルロースアセートブチレート	0.2質量%

(15)

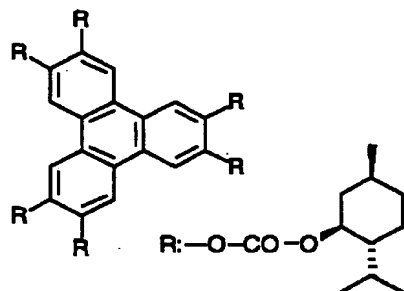
27
トリメチロールプロパントリアクリレート
イルガキュアー907 (チバガイギー社製)
カヤキュアーDET X (日本化薬 (株))
下記のカイラル剤 (C-2)
メチルエチルケトン

28
3.2質量%
0.4質量%
1.1質量%
0.35質量%
62.5質量%

【0105】

【化4】

(C-2)



【0106】 (円偏光板の作製) セルローストリアセテートフィルム (TD80U、富士写真フィルム (株) 製)、および $\lambda/4$ 板を実施例1と同様にして両面蝕化した後、そのセルローストリアセテート側にポリビニルアルコール系の粘着剤を約 $30\mu\text{m}$ 厚に塗工し、上記直*

* 線偏光膜の両側にロールツーロール貼り合わせて、さらに 80°C で乾燥して円偏光板を作製した。この楕円偏光板の膜厚は、約 $241\mu\text{m}$ であった。

10 【0107】 (OCB配向モード半透過型液晶表示装置の作製) ベンド配向液晶セルの両側に、液晶セルのラビング方向と、光学補償フィルムのラビング方向とが平行となる様、光学補償フィルムのセルローストリアセテート側にアクリル系粘着剤をつけて貼り合わせ、その上に円偏光板の $\lambda/4$ 板側に同様のアクリル系粘着剤をつけ、円偏光板の $\lambda/4$ 板の地層軸方向が、液晶セルのラビング方向と反平行となる様にして、円偏光板を貼り付けた。液晶セルの反射板の側に、さらにプリズムシート、拡散板を順に貼り、バックライトユニットを取り付けて、半透過型の液晶表示装置を作製した。液晶表示装置の構成を以下に示す。

【0108】

円偏光板	保護膜 (TD80U) 直線偏光膜 (PVA/ I_2) 位相差板 ($\lambda/4$ 板)
光学補償フィルム	透明支持体 (セルローストリアセテートフィルム) 光学異方層 (ディスコティック液晶層)
ベンド配向液晶セル (CBモード)	
光学補償フィルム	光学異方層 (ディスコティック液晶層) 透明支持体 (セルローストリアセテートフィルム)
円偏光板	位相差板 ($\lambda/4$ 板) 直線偏光膜 (PVA/ I_2) 保護膜 (TD80U)
プリズムシート	
拡散板	
バックライト	

【0109】 作製した液晶表示装置の液晶セルに、白表示電圧 2V 、黒表示電圧 6V を印加し、測定機 (EZ-Contrast 160D、ELDIM社製) を用いて、反射型液晶表示装置として、正面コントラスト比を測定した。さらに左右方

向 (セルのラビング方向と直交方向) の視野角 (コントラスト比が5以上となる角度範囲) を調べた。結果は第3表に示した。